

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-313426  
(43)Date of publication of application : 09.11.2001

---

(51)Int.CI.

H01L 35/34  
B22F 1/00  
B22F 3/10  
C22C 12/00  
C22C 28/00  
H01L 35/16  
H02N 11/00

---

(21)Application number : 2001-044816

(71)Applicant : MITSUI MINING & SMELTING CO LTD

(22)Date of filing : 21.02.2001

(72)Inventor : KANO NOBUYORI  
FUDA RYUMA  
ABU YUICHI  
YASHIMA ISAMU  
KAJINO HITOSHI

---

(30)Priority

Priority number : 2000045897 Priority date : 23.02.2000 Priority country : JP

---

**(54) METHOD FOR MANUFACTURING THERMOELECTRIC CONVERSION MATERIAL**

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method for manufacturing a thermoelectric conversion material having a low density of carriers, high mobility for markedly improving the performance index and moreover has an superior economy.

**SOLUTION:** The method for manufacturing a thermoelectric conversion material comprises the steps of mixing at least two types or more of bismuth, tellurium and selenium and a dopant as needed, melting their mixture, then comminuting the obtained alloy lump, then molding the comminuted mixture, and sintering the molded mixture at an atmospheric pressure. In this case, the above comminuting and sintering steps are conducted in the presence of a solvent represented by  $C_nH_{2n+1}OH$  or  $C_nH_{2n+1}CO$  (n is 1, 2 or 3).

---

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2001-313426  
(P2001-313426A)

(43)公開日 平成13年11月9日 (2001.11.9)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>  
 H 01 L 35/34  
 B 22 F 1/00  
 3/10  
 C 22 C 12/00  
 28/00

識別記号

F I  
 H 01 L 35/34  
 B 22 F 1/00  
 3/10  
 C 22 C 12/00  
 28/00

テマコト<sup>8</sup> (参考)  
 R  
 F  
 B

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 4 頁) 最終頁に統ぐ

(21)出願番号 特願2001-44816(P2001-44816)  
 (22)出願日 平成13年2月21日 (2001.2.21)  
 (31)優先権主張番号 特願2000-45897(P2000-45897)  
 (32)優先日 平成12年2月23日 (2000.2.23)  
 (33)優先権主張国 日本 (JP)

(71)出願人 000006183  
 三井金属鉱業株式会社  
 東京都品川区大崎1丁目11番1号  
 (72)発明者 犀野 伸自  
 埼玉県上尾市原市1333-2 三井金属鉱業  
 株式会社総合研究所内  
 (72)発明者 附田 龍馬  
 埼玉県上尾市原市1333-2 三井金属鉱業  
 株式会社総合研究所内  
 (74)代理人 100076532  
 弁理士 羽島 修

最終頁に統ぐ

(54)【発明の名称】 热電変換材料の製造方法

## (57)【要約】

【課題】 キヤリアの密度が低く、移動度が高く、性能指數を大幅に向上させ、しかも経済性に優れた熱電変換材料の製造方法を提供する。

【解決手段】 ビスマス、テルル、セレン及びアンチモンの少なくとも2種以上及び必要に応じてドーパントを混合、溶融し、次いで得られた合金塊を粉碎後、成形して常圧焼結する熱電変換材料の製造方法であって、上記粉碎及び常圧焼結をC<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>OH又はC<sub>n</sub>H<sub>2n+2</sub>CO (nは1、2又は3)で示される溶媒の存在下で行うこととを特徴とする熱電変換材料の製造方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ビスマス、テルル、セレン及びアンチモンの少なくとも2種以上及び必要に応じてドーパントを混合、溶融し、次いで得られた合金塊を粉碎後、成形して常圧焼結する熱電変換材料の製造方法であって、上記粉碎及び常圧焼結を  $C_n H_{2n+1}OH$  又は  $C_n H_{2n+2}CO$  (nは1、2又は3) で示される溶媒の存在下で行うことを特徴とする熱電変換材料の製造方法。

【請求項2】 上記常圧焼結が水素ガス雰囲気で昇温、保持した後、さらに不活性ガス雰囲気で昇温、保持して行う請求項1に記載の熱電変換材料の製造方法。

【請求項3】 n型熱電変換素子として用いられる請求項1又は2記載の方法により製造された熱電変換材料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ペルチエ効果あるいはゼーベック効果を利用した熱電変換素子の原料となる熱電変換材料の製造方法に関し、詳しくは粉碎、常圧焼結時に特定の溶媒を存在させることにより、性能指数を大幅に向上させた熱電変換材料の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 ペルチエ効果を利用した熱電変換素子は、熱電発電、温度センサー等の広範な用途に使用されている。

【0003】 この熱電変換素子の原料となる熱電変換材料の性能は、下記に示すように、ゼーベック係数  $\alpha$ 、熱伝導率  $\kappa$  及び比抵抗  $\rho$  (又は電気伝導率  $\sigma$ ) により導かれる性能指数  $Z$  を用いて評価される。

【0004】  $Z = \alpha^2 / (\rho \cdot \kappa) = \alpha^2 \cdot \sigma / \kappa$  、すなわち、熱電変換材料の高性能化 (性能指数を大きくする) のためには、ゼーベック係数が高く、かつ比抵抗及び熱伝導率が共に小さいことが必要である。

【0005】  $B_i$ 、 $T_e$ 、 $S_e$  及び  $S_b$  元素からなる群より選択された少なくとも2種類以上の元素を含有する合金に適当なドーパントを添加したP型あるいはN型熱電変換素子を得るための熱電変換材料の製造方法の一例として、下記の方法が採用されている。

【0006】 すなわち、この方法は、 $B_i$ 、 $T_e$ 、 $S_e$  あるいは  $S_b$  粉末とドーパントを所定量秤量した粉末を混合、溶融し、得られた合金塊を粉碎して合金粉末とした後、焼結させて得られた焼結体を熱電変換材料とするものである。

【0007】 このような焼結方法として、常圧焼結、ホットプレス焼結、真空焼結、ガス圧焼結、プラズマ焼結、熱間静水圧プレス (HIP) 等が採用されるが、複雑形状の焼結体を作製し易いといった面やコスト面で常圧焼結が最も実用的であり、好ましい。

【0008】 しかし、このように常圧焼結等により得られた熱電変換材料の性能指数  $Z$  は所望範囲よりも低く、高い性能指数  $Z$  を有する熱電変換材料の作製が望まれて

いる。特に  $p$  型熱電変換素子の性能指数  $Z$  は  $3.0 \times 10^{-3} K^{-1}$  を超えているのに対し、 $n$  型熱電変換素子の性能指数  $Z$  は  $2.5 \times 10^{-3} K^{-1}$  程度あり、 $n$  型熱電変換素子のさらなる性能指数の向上が望まれていた。

【0009】 従って、本発明の目的は、キャリアの密度が低く、移動度が高く、性能指数を大幅に向上させ、しかも経済性に優れた熱電変換材料の製造方法を提供することにある。

## 【0010】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、検討の結果、混合、溶融して得られた合金塊を粉碎し、また常圧焼結する際に特定の溶媒を存在させることによって、上記目的が達成し得ることを知見した。

【0011】 本発明は、上記知見に基づきなされたもので、ビスマス、テルル、セレン及びアンチモンの少なくとも2種以上及び必要に応じてドーパントを混合、溶融し、次いで得られた合金塊を粉碎後、成形して常圧焼結する熱電変換材料の製造方法であって、上記粉碎及び常圧焼結を  $C_n H_{2n+1}OH$  又は  $C_n H_{2n+2}CO$  (nは1、2又は3) で示される溶媒の存在下で行うことを特徴とする熱電変換材料の製造方法を提供するものである。

## 【0012】

【発明の実施の形態】 以下、本発明の製造方法を詳細に説明する。本発明では、熱電変換材料の構成元素としてビスマス、テルル、セレン及びアンチモンの少なくとも2種以上が用いられる。

【0013】 また目的とする  $n$  型熱電変換素子、 $p$  型熱電変換素子を得るために、必要に応じてドーパントを用いる。このようなドーパントとしては、 $B_i F_3$ 、 $B_i Cl_3$ 、 $B_i Br_3$ 、 $B_i I_3$ 、 $TeCl_4$ 、 $TeI_2$ 、 $TeI_4$ 、 $TeBr_4$ 、 $SeCl_4$ 、 $SeBr_4$ 、 $SeI_4$ 、 $SbF_3$ 、 $SbCl_3$ 、 $SbCl_5$ 、 $SbBr_3$ 、 $Se$  及び  $Te$  を挙げることができる。

【0014】 これら熱電変換材料の構成元素及びドーパントを所定量秤量したものを配合する。この配合物を溶融させ、溶融状態で混合した後、冷却して合金塊を得る。

【0015】 次に、得られた合金塊を  $C_n H_{2n+1}OH$  又は  $C_n H_{2n+2}CO$  (nは1、2又は3) で示される溶媒中で振動ミル等を用いて粉碎を行い、平均粒径  $0.5 \sim 50 \mu m$  の合金粉末とする。

【0016】 上記  $C_n H_{2n+1}OH$  又は  $C_n H_{2n+2}CO$  (nは1、2又は3) で示される溶媒とは、メタノール、エタノール、プロパノール、アセトアルデヒド、アセトン、メチルエチルケトンであり、好ましくはメタノール、アセトンである。このような溶媒を用いることによって、熱電変換材料の性能指数  $Z$  が向上する。

【0017】 このような溶媒は次の物性を有することが好ましい。すなわち、誘電率 ( $20^\circ C$ ) は  $21.4\%$  以上、双極子モーメントは  $1.68 \times 10^{-16} c.s.u$

以上、分子量は58.1以下、沸点は55~79°Cである。

【0018】次に、粉碎された合金粉末を成形する。この成形としては加圧処理による一軸成形又はCIP(Cold Isostatic Pressing)が好ましく、加圧処理を行うことにより成形体の密度を向上させることができる。

【0019】次いで、この成形体を、上記溶媒の存在下で300~600°Cで常圧焼結を行う。焼結時間は0.1~10時間が望ましい。このように溶媒の存在下で常圧焼結を行うことによって、熱電変換材料の性能指数Zが向上する。

【0020】この常圧焼結においては、2段階焼結を行うことが望ましい。すなわち、合金粉末の成形体を水素ガス中で昇温し、300~600°Cで1~60分間保持した後、不活性ガス、例えばアルゴンガス中で再度昇温した後、400~600°Cで1~60分間保持し、その後冷却する。

【0021】このようにして焼結体からなる熱電変換材料が得られる。このような熱電変換材料としては、具体的にはテルル化ビスマス、セレン化ビスマス、テルル化アンチモン、セレン化アンチモン、イオウ化ビスマス、イオウ化アンチモン等であり、これらを単独又は組み合わせて用いる。これらテルル化ビスマス、セレン化ビスマス等の単独多結晶材料又は固溶体多結晶材料は、例えばペルチェ素子等の冷却、発熱、発電の熱電変換素子の材料として用いられるものである。このような熱電変換材料を用いることによって、良好な特性を有する熱電変換素子、特にn型熱電変換素子が得られる。

【0022】そして、この熱電変換素子は、金属電極と接合して熱電変換モジュールとされる。この熱電変換モ\*

\*ジュールは、そのペルチェ効果を利用して各種熱機関や工場の廃熱からの電力変換回収、小型の発電機、構造が簡易な冷暖房システム、冷蔵庫に有用であり、特にCIPの冷却モジュールとして有用である。

### 【0023】

【実施例】以下、実施例等に基づき本発明を具体的に説明する。

【0024】【実施例1~4及び比較例1】セレン化ビスマス(Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>)とテルル化ビスマス(Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>)とを15:85(モル比)の合金比となるようテルル、ビスマス、アンチモンのフレークを秤量した。また、ドーパントとしてのヨウ化テルルを所定量を秤量した。これら秤量した材料は黒鉛ルツボにて、アルゴンガス中、750°C、2時間溶融し、目的組成の合金塊を得た。

【0025】この合金塊を表1に示す溶媒中で振動ミルにて粉碎し、平均粒径8μmの合金粉末を得た。次いで、所定形状に加圧成形後、表1に示す溶媒の存在下、水素ガス雰囲気中で昇温速度15°C/分で昇温し、370°Cで30分間保持した。さらに、同様の溶媒の存在下、アルゴンガス雰囲気中で昇温速度15°C/分で昇温し、500°Cで10分間保持し、その後徐冷し、常圧焼結を行った。

【0026】このようにして得られた熱電変換材料のゼーベック係数、比抵抗、熱伝導率、出力因子、性能指数、キャリア密度及び移動度を表1に示す。なお、移動度はホール測定と抵抗率を組み合わせることによって求めた。

### 【0027】

【表1】

実施例 比較例	溶媒	ゼーベック係数 $\alpha$ (μV/K)	比抵抗 $\rho$ (mΩ·cm)	熱導率 $\kappa$ (mW/cm·K)	出力因子 $\alpha^2/\rho$ (mW/cm·K <sup>2</sup> )	性能指数 $Z$ ( $\times 10^{-3}$ K <sup>-1</sup> )	キャリア密度 $n$ ( $\times 10^{19}$ /cm <sup>3</sup> )	移動度 $\mu$ (cm <sup>2</sup> /V·S)
実施例	1 メタノール	-215	1.71	10.0	27.0	2.70	1.48	225
	2 アセトン	-217	1.92	9.12	24.6	2.69	1.50	217
	3 エタノール	-217	1.95	9.21	24.2	2.62	1.51	212
	4 メチルエチルケトン	-217	1.96	9.23	24.0	2.61	1.53	211
比較例1	ヘキサン	-216	1.93	9.32	24.2	2.60	1.57	206

【0028】表1に示されるように、実施例1~4の熱電変換材料は、比較例1の熱電変換材料に比較して、キャリア密度が低く、移動度が高く、また性能指数が高い。特に、溶媒としてメタノール、アセトンを用いた実施例1~2はその向上効果が顕著である。なお、性能指数は0.01の相違で3°C程度の冷却能力に差を有する。

### 【0029】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の製造方法によって得られた熱電変換材料は、キャリア密度が低く、移動度が高く、また良好な性能指数を有する。また焼結が常圧焼結であるので経済性に優れる。従って、この熱電変換材料は、熱電変換素子としてそのペルチェ効果を利用して種々の分野に適用が可能である。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マコ-ト (参考)
H 0 1 L 35/16		H 0 1 L 35/16	
H 0 2 N 11/00		H 0 2 N 11/00	A

(72) 発明者 阿武 裕一 埼玉県上尾市原市1333-2 三井金属鉱業 株式会社総合研究所内	(72) 発明者 八島 勇 埼玉県上尾市原市1333-2 三井金属鉱業 株式会社総合研究所内
	(72) 発明者 梶野 仁 埼玉県上尾市原市1333-2 三井金属鉱業 株式会社総合研究所内